

PCTEP 03/01000
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND #2

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 25 APR 2003.	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 07 217.5
Anmeldetag: 21. Februar 2002
Anmelder/Inhaber: Vinnolit Technologie GmbH & Co KG Werk Gendorf,
Burgkirchen/DE; Uhde GmbH, Dortmund/DE.
(vormals: Krupp Uhde GmbH; Vinnolit Technologie
GmbH & Co KG Werk Gendorf)
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan
mittels Direktchlorierung
IPC: C 07 C 17/02

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

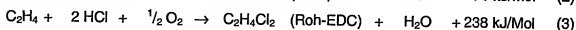
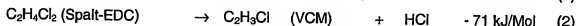
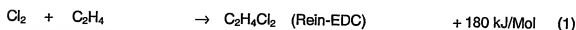
München, den 27. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waasmaier

Waasmaier

Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan mittels Direktchlorierung

[0001] Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan, im folgenden als EDC bezeichnet, welches überwiegend als Zwischenprodukt der Herstellung von monomerem Vinylchlorid, im folgenden als VCM bezeichnet, dient, woraus letztlich Polyvinylchlorid, PVC, hergestellt wird. Bei der Umsetzung von EDC zu VCM entsteht Chlorwasserstoff HCl. EDC wird daher bevorzugt aus Ethylen C_2H_4 und Chlor Cl_2 derart hergestellt, dass hinsichtlich des bei den Umsetzungen erzeugten und verbrauchten Chlorwasserstoffes HCl eine ausgewogene Bilanz entsprechend den folgenden Reaktionsgleichungen erreicht wird:



15

[0002] Das Verfahren zur Herstellung von VCM mit ausgewogener HCl-Bilanz, im folgenden kurz "ausgewogenes VCM-Verfahren" genannt, besitzt:

- eine Direktchlorierung, in der aus Ethylen C_2H_4 und Chlor Cl_2 der eine Teil des benötigten EDC in Gegenwart eines Homogenkatalysators erzeugt wird und als so-
genanntes Rein-EDC abgegeben wird;
- eine Oxichlorierung, in der aus Ethylen C_2H_4 , Chlorwasserstoff HCl und Sauerstoff O_2 der andere Teil des EDC erzeugt wird und als sogenanntes Roh-EDC abgegeben wird;
- eine fraktionierende EDC-Reinigung, in der das Roh-EDC zusammen mit dem aus der VCM-Fraktionierung rezirkulierten Rück-EDC und optional zusammen mit dem Rein-EDC von den in der Oxichlorierung und von den in der EDC-Pyrolyse gebildeten Nebenprodukten befreit wird, um ein für den Einsatz in der EDC-Pyrolyse geeignetes, sogenanntes Feed-EDC zu gewinnen, wahlweise kann auch das aus der Direktchlorierung stammende Rein-EDC in der Hochsiederkolonne der EDC-Destillation mitdestilliert werden;
- eine EDC-Pyrolyse, in der das Feed-EDC thermisch gespalten wird; das Spaltgas genannte Reaktorausstrittsgemisch enthält VCM, Chlorwasserstoff HCl und nicht-umgesetztes EDC sowie Nebenprodukte;
- eine VCM-Fraktionierung, in der das als Produkt gewünschte Rein-VCM aus dem Spaltgas abgetrennt und die anderen wesentlichen Spaltgasbestandteile Chlorwasserstoff HCl und nichtumgesetztes EDC als Wertstoffe gesondert zurückge-

35

wonnen und als wiederverwertbarer Einsatz als Rück-HCl bzw. Rück-EDC im aus-
gewogenen VCM-Verfahren recirkuliert werden.

[0003] Als Reaktionsmedium in der Direktchlorierung dient bei den meisten im in-
5 dustriellen Maßstab angewandten Verfahren ein umlaufender Strom des Reaktions-
produkts EDC. Dieser kann in einem Schlaufenreaktor mit äußerem oder innerem
Umlauf erzeugt werden. Weiterhin kann der Umlaufstrom durch Zwangsumlauf oder
Naturumlauf erzeugt werden. Als Katalysator wird vor allem Eisen-III-chlorid verwen-
det; zusätzlich kann Natriumchlorid, das in der Lage ist, die Bildung von Hochsiedern
10 zu vermindern, als Additiv verwendet werden. Ebenfalls eine inhibierende Wirkung auf
die Bildung von Nebenprodukten hat Sauerstoff, der in Chlor, welches in Membran-
Elektrolysezellen hergestellt wurde, in geringer Menge (ca. 0.5 -1.5 Vol.%) als Beim-
ischung vorliegt oder als Luft dem Chlor vor Eintritt in den Reaktor zugemischt werden
kann.

15

[0004] Der Stand der Technik zur Direktchlorierung wird z. B. in der
DE 199 10 964 A1 beschrieben. In dem in DE 199 10 964 A1 beschriebenen Verfahren
sollen Nebenreaktionen, vor allem die Weiterchlorierung des EDC zum 1,1,2-Tri-
chlorethan, dadurch unterdrückt werden, dass die Chlorierungsreaktion weitgehend in
20 homogener, flüssiger Phase abläuft. Das in EDC schwerer als Chlor lösliche Ethylen
wird im Hauptstrom des umlaufenden Reaktionsmediums EDC in einer Gleichstrom-
blasensäule vollständig aufgelöst. Das in EDC leichter als Ethylen lösliche Chlor wird in
einem unterkühlten EDC-Teilstrom aufgelöst und die so erhaltene Lösung von Chlor in
EDC dem umlaufenden Hauptstrom, in dem das Ethylen bereits gelöst vorliegt, zuge-
25 geben. Die Reaktion (1) in der anschließenden, weitgehend homogenen Reaktionsz-
one verläuft sehr schnell. Es zeigte sich jedoch, dass Gasbestandteile (Inerte), die vor-
wiegend als Beimischungen des Chlors in eingetragen wurden, aber auch Sauerstoff
aus den Membran-Elektrolysezellen, im Reaktionsraum nicht vollständig in EDC gelöst
waren und in Form feiner Gasblasen vorlagen, welche zur Ausbildung einer Phasen-
30 grenzfläche führten. Diese Phasengrenzfläche ist offenbar in der Lage, Nebenprodukt-
bildung zu fördern. Als Nebenprodukte wurden vor allem Monochloracetaldehyd,
Dichloracetaldehyd und Trichloracetaldehyd (Chloral) beobachtet, welche destillativ nur
schwer oder gar nicht von EDC abtrennbar sind und Probleme in nachgeschalteten
Prozessstufen verursachen. Ferner wurde die Bildung von 1,1,2-Trichlorethan beob-
achtet.

[0005] Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, die Ausbildung einer die Nebenreaktionen fördernden Phasengrenzfläche in der Reaktionszone zu verhindern und so ein wirtschaftliches Verfahren zur Erzeugung von EDC hoher Reinheit zur Verfügung zu stellen.

5

[0006] Die Erfindung löst die Aufgabe, indem

- ein überwiegend Chlor enthaltender Gasstrom in einem Teil des Reaktionsmediums in Lösung gebracht wird, welcher im Wesentlichen frei von gelöstem Ethylen ist,
- 10 • die nicht-in dieser Lösung gelösten gasförmigen Bestandteile mittels einer Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der Lösung entfernt werden, und
- die von ungelösten Gasbestandteilen befreite Lösung mit Ethylen, welches in gelöster Form vorgelegt wird, in Kontakt gebracht wird.

- 15 [0007] Bezüglich der Reaktionsführung bewirkt diese Vorgehensweise, dass innerhalb der Zone, in der die Hauptreaktion stattfindet, keine Gas-Flüssig-Phasengrenzfläche zur Verfügung steht, die die Bildung von Nebenprodukten, besonders von 1,1,2 – Trichlorethan katalysieren kann. Der auf das Vorhandensein von Rest-Inerten in der Reaktionszone zurückzuführende Anteil an Hochsiedern, insbesondere auch an
- 20 Sauerstoffverbindungen, wird damit eliminiert, was die Produktqualität verbessert und ein Vorteil der Erfindung ist.

- 25 [0008] Ein ökonomischer Vorteil ergibt sich auch durch die deutliche Reduktion der Reaktorabgasmenge. Aus Sicherheitsgründen wird die Reaktion meist mit einem Überschuss an Ethylen betrieben. Dieses überschüssige Ethylen findet sich neben dem im Chlor enthaltenen Anteil an Sauerstoff und Inerten nach der Abtrennung des Produktes durch Kondensation im Abgasstrom der Anlage wieder. Um die Bildung eines explosionsfähigen Gasgemisches im Abgassystem zu unterbinden, muss dem Reaktorabgas zur Inertisierung Stickstoff zugegeben werden. Durch die Entfernung der
- 30 ungelösten Gasbestandteile, insbesondere des darin in der Regel enthaltenen Sauerstoffs, verringert sich der Bedarf der Inertisierung mittels Stickstoff. Das Abgas enthält also nicht nur nicht mehr die ungelösten Gasbestandteile, welche von der Einrichtung zur Gasabscheidung entfernt wurden, sondern auch weniger Inertisierungsgas, weil dieses nicht mehr in diesem Umfang erforderlich ist. Das Abgas wird in einer Anlage
- 35 zur Durchführung des ausgewogenen Verfahrens zur Herstellung von EDC üblicherweise einer Verbrennungsanlage zugeführt. Da solche Verbrennungsanlagen sich wegen des Einsatzes von Sondermaterialien durch hohe Apparatekosten auszeichnen

und die Kapazität dieser Anlagen stark von der Abgasmenge des Direktchlorierungsreaktors abhängt, bedeutet eine Reduktion der Abgasmenge eine erhebliche Kosteneinsparung.

5 [0009] Die Erfindung betrifft auch eine Reihe von Ausgestaltungen, wie mit den in der Vorrichtung zur Gasabscheidung abgeschiedenen gasförmigen Bestandteilen weiter verfahren werden kann. Die folgenden Möglichkeiten können sowohl einzeln als auch parallel zueinander Anwendung finden, wobei der Fachmann je nach den örtlichen Umständen und der Auslastung der Anlage entscheiden wird.

10

[0010] In einer Ausgestaltung des Verfahrens wird wenigstens ein Teil der durch die Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der chlorhaltigen Lösung entfernten gasförmigen Bestandteile dem Reaktionsmedium an einer Stelle der Reaktionsstrecke, des Reaktors oder einer Lösevorrichtung zugemischt, an der die das 1,2-Dichlorethan bildende Reaktion von Chlor mit Ethylen bereits weitgehend stattgefunden hat oder nicht mehr stattfinden kann.

15

[0011] In besonders vorteilhafter Weise erfolgt diese Zumischung der durch die Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der chlorhaltigen Lösung entfernten gasförmigen Bestandteile in das Reaktionsmedium stromabwärts der Reaktionsstrecke, an der die das 1,2-Dichlorethan bildende Reaktion von Chlor mit Ethylen stattfindet.

20

[0012] Da am Einspiseort des Sauerstoffs und der Inerte das Ethylen bereits weitgehend abreagiert hat, steht es nicht mehr als Precursor für die Bildung von Sauerstoffverbindungen zur Verfügung. Somit wird auch der Anteil an Sauerstoffverbindungen, für die das Ethylen einen Precursor bildet, eliminiert, was ebenfalls die Produktqualität noch weiter steigert und ein weiterer Vorteil der Erfindung ist.

25

[0013] In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens wird wenigstens ein Teil der durch die Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der chlorhaltigen Lösung entfernten gasförmigen Bestandteile einer Einrichtung zur Nachreaktion zugeführt, wobei diese Einrichtung bei einer niedrigeren Temperatur als die für die Hauptreaktion betrieben wird.

30

35 [0014] In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens wird wenigstens ein Teil der durch die Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der chlorhaltigen Lösung entfernten

gasförmigen Bestandteile einer Einrichtung zur Rückstandsverbrennung ohne weitere Maßnahmen zur Inertisierung zugeführt.

[0015] In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens wird wenigstens ein Teil der durch die Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der chlorhaltigen Lösung entfernten gasförmigen Bestandteile einer Einrichtung zur Chlorierung zugeführt.

[0016] In besonders vorteilhafter Weise erfolgt diese Zuführung in eine Einrichtung zur Chlorierung, welche dazu dient, Leichtsieder, welche einer Anlage zur Herstellung von VCM aus EDC nach Reaktion (2) entstammen, sogenanntes Rück-EDC, in Hochsieder zu überführen.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit jeder bekannten Vorrichtung zur Gasabscheidung, welche auch in der Lage ist, feine Bläschen abzuschneiden, betrieben werden. Als besonders vorteilhaft hat sich erwiesen, einen Zentrifugalgasabscheider, wie er auch in der Messtechnik Anwendung findet, zu verwenden.

[0018] Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Beispiels näher erläutert. Fig. 1 zeigt einen Direktchlorierungsreaktor 1, der aus einem Ausgasgefäß 2 und einer Schlaufe 3 besteht, in welcher die Reaktion (1) mit durchgeführt wird, sowie die erfindungsgemäße Gasabscheidung und die erfindungsgemäßen Ausgestaltungen.

[0019] Das schwerer als Chlor lösliche Ethylen 4 wird in den in der Schlaufe 3 des umlaufenden EDC eingebracht und vollständig aufgelöst. Das in EDC leichter lösliche, gasförmige Chlor 5 wird in einem unterkühlten EDC-Teilstrom 6 mittels einer Injektordüse 7 aufgelöst. Der Injektordüse 7 nachgeschaltet wird der Zentrifugalgasabscheider 8, der die nach der Auflösung von Chlor verbleibende, aus Sauerstoff, Inerten und dem partialdruckgemäßen Anteil an Chlor und EDC bestehende Gasphase von der Flüssigphase abtrennt und als Restgas 9 abführt. Die nun homogene Lösung 10 von Chlor in EDC wird der Reaktionszone 11 in der Schlaufe 3 zugeführt, wo die schnelle, homogene Chlorierung des Ethylens zum 1,2-Dichlorethan abläuft.

[0020] Das Restgas wird nun auf 4 Teilströme aufgeteilt:

- Der Teilstrom 12 wird dem Direktchlorierungsreaktor 1 zugeführt,
- der Teilstrom 13 wird einer Chlorierung von Rück-EDC zugeführt,
- der Teilstrom 14 wird einer Einrichtung zur Verbrennung zugeführt, und
- der Teilstrom 15 wird einer Einrichtung zur Nachreaktion 16 zugeführt.

- [0021] Die Einrichtung zur Nachreaktion 16 besteht im Wesentlichen aus einer kleinen Nachreaktionsstrecke 17, die mit unterkühltem, Katalysator enthaltendem EDC 18 betrieben wird, in welches außer dem Teilstrom 15 noch ein kleiner Ethylenstrom 19 gegeben wird. Nach Durchlaufen der Nachreaktionsstrecke 17 und der Ausgasvorrichtung 20 wird der flüssige EDC-Strom 21 in den Direktchlorierungsreaktor 1 geleitet, von wo aus es als Produkt-EDC 22 die Anlage zusammen mit dem dort produzierten EDC verlässt. Das der Ausgasvorrichtung 20 entnommene, nunmehr chlorfreie Abgas 23 wird einer Einrichtung zur Verbrennung zugeführt. Im Unterschied zum
- 5 EDC-Dampf-Abgasgemisch 24 enthält das chlorfreie Abgas 23 wenig EDC, welches abzuscheiden wäre. Da die Einrichtung zur Nachreaktion 16 hinsichtlich der geringen Einsatzmenge, der niedrigeren Temperatur und der damit verbundenen besseren Löslichkeit von Ethylen, sowie der mit der niedrigen Temperatur weitaus geringeren Neigung der Nebenproduktbildung, unter sehr günstigen Bedingungen betrieben werden
- 10 kann, lässt sich auch hier eine deutliche Verringerung der Abgasmenge und eine Verbesserung der EDC-Reinheit erreichen.
- 15

Bezugszeichenliste

- | | |
|----|------------------------------|
| 1 | Direktchlorierungsreaktor |
| 2 | Ausgasgefäß |
| 3 | Schlaufe |
| 4 | Ethylen |
| 5 | Chlor |
| 6 | EDC-Teilstrom |
| 7 | Injektordüse |
| 8 | Zentrifugalgasabscheider |
| 9 | Restgas |
| 10 | homogene Lösung |
| 11 | Reaktionszone |
| 12 | Teilstrom |
| 13 | Teilstrom |
| 14 | Teilstrom |
| 15 | Teilstrom |
| 16 | Einrichtung zur Nachreaktion |
| 17 | Nachreaktionsstrecke |
| 18 | unterkühltes EDC |
| 19 | Ethylenstrom |
| 20 | Ausgasvorrichtung |
| 21 | EDC-Strom |
| 22 | Produkt-EDC |
| 23 | chlorfreies Abgas |
| 24 | EDC-Dampf-Abgasgemisch |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan hoher Reinheit unter Einsatz eines im Umlauf geführten flüssigen Reaktionsmediums, welches im Wesentlichen aus 1,2-Dichlorethan und einem Katalysator besteht, wobei dem Reaktionsmedium zumindest Ethylen und Chlor zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, dass
 - ein überwiegend Chlor enthaltender Gasstrom in einem Teil des Reaktionsmediums in Lösung gebracht wird, welcher im Wesentlichen frei von gelöstem Ethylen ist,
 - die nicht in dieser Lösung gelösten gasförmigen Bestandteile mittels einer Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der Lösung entfernt werden, und
 - die von ungelösten Gasbestandteilen befreite Lösung mit Ethylen, welches in gelöster Form vorgelegt wird, in Kontakt gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil der durch die Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der chlorhaltigen Lösung entfernten gasförmigen Bestandteile dem Reaktionsmedium an einer Stelle der Reaktionsstrecke, des Reaktors oder einer Lösevorrichtung zugemischt wird, an der die das 1,2-Dichlorethan bildende Reaktion von Chlor mit Ethylen bereits weitgehend stattgefunden hat oder nicht mehr stattfinden kann.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zumischung der durch die Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der chlorhaltigen Lösung entfernten gasförmigen Bestandteile in das Reaktionsmedium stromabwärts der Reaktionsstrecke, an der die das 1,2-Dichlorethan bildende Reaktion von Chlor mit Ethylen stattfindet, erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil der durch die Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der chlorhaltigen Lösung entfernten gasförmigen Bestandteile einer Einrichtung zur Nachreaktion zugeführt wird, wobei diese Einrichtung bei einer niedrigeren Temperatur als die für die Hauptreaktion betrieben wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil der durch die Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der chlorhaltigen Lösung entfernten gasförmigen Bestandteile einer Einrichtung zur Rückstandsverbrennung ohne weitere Maßnahmen zur Inertisierung zugeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil der durch die Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der chlorhaltigen Lösung entfernten gasförmigen Bestandteile einer Einrichtung zur Chlorierung zugeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur Chlorierung dazu dient, Leichtsieder, welche einer Anlage zur Herstellung von monomerem Vinylchlorid aus 1,2-Dichlorethan entstammen, in Hochsieder zu überführen.
8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorrichtung zur Gasabscheidung ein Zentrifugalgasabscheider verwendet wird.

Zusammenfassung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan hoher Reinheit unter Einsatz eines im Umlauf geführten flüssigen Reaktionsmediums, welches im
- 5 Wesentlichen aus 1,2-Dichlorethan und einem Katalysator besteht, wobei dem Reaktionsmedium zumindest Ethylen und Chlor zugeführt werden, und ein überwiegend Chlor enthaltender Gasstrom in einem Teil des Reaktionsmediums in Lösung gebracht wird, welcher im Wesentlichen frei von gelöstem Ethylen ist, die nicht in dieser Lösung
- 10 gelösten gasförmigen Bestandteile mittels einer Vorrichtung zur Gasabscheidung aus der Lösung entfernt werden, und die von ungelösten Gasbestandteilen befreite Lösung mit Ethylen, welches in gelöster Form vorgelegt wird, in Kontakt gebracht wird.

(Fig. 1)

Fig. 1

